

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

- Übersetzung der uropäischen Patentschrift
- (9) EP 0 722 278 B 1
- <sub>⑩</sub> DE 694 17 757 T 2



10/757076

(21) Deutsches Aktenzeichen:

(86) PCT-Aktenzeichen:

® Europäisches Alternie

§ Europäisches Aktenzeichen:

PCT-Veröffentlichungs-Nr.:

86 PCT-Anmeldetag:

Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:

der PCT-Anmeldung: 6. 4.95

(g) Erstveröffentlichung durch das EPA: 24. 7.96

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA:

7. 4.99

694 17 757.1

94 930 450.5

WO 95/08933

28. 9.94

PCT/US94/10583

Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11. 11. 99

① Unionspriorität:

128432

30. 09. 93 US

Patentinhaber:

E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

Wertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

Benannte Vertragstaaten:
DE, ÉS, FR, GB, IT, NL

(7) Erfinder:

BROWN, Gary Gibson, Wilmington, DE 19804-2132, US; GHORASHI, Hamid Moayed, Midlothian, VA 23113, US; SHAFFER, Donald Edward, Wilmington, DE 19807, US

54 SCHUTZBEKLEIDUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.



94 930 450.5-2314

5

30

# Hintergrund der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schutzbekleidungsstücke, die in erster Linie für Feuerwehrleute gedacht sind, die sich jedoch auch für industrielle Anwendungen eignen, wo Arbeiter sehr hohen Hitzeströmungen ausgesetzt sein können. Die Bekleidungsstücke, welche Mäntel, Jacken und/oder Hosen umfassen, bieten Schutz gegen Hitze, indem sie den Hitzefluß von der Quelle zum Körper hin verringern.

Es wird heutzutage eine große Vielfalt von Bekleidungsstücken verwendet, die Schutz gegen Hitze bieten. Die häufigste Ausrüstung, die gewöhnlich von den Feuerwehrleuten der Vereinigten Staaten getragen wird, beispielsweise die in dem US-Patent Nr. 5 127 106 von Aldridge beschriebene Jacke, umfaßt drei Schichten, von denen jede einer unterschiedlichen Funktion dient. Es gibt einen äußeren Hüllstoff, der oft aus Poly(m-phenylenisophthalamid)(MPD-I)-Faser und manchmal in Kombination mit einer anderen hitze- und feuerbeständigen Faser besteht, wie beispielsweise Poly(p-phenylenterephthalamid) (PPD-T) - Faser oder Polybenzimidazol (PBI) - Faser. Benachbart zur äußeren Hülle befindet sich eine Feuchtigkeitsbarriere. Ein Laminat aus einer Gore-Tex-PTFE-Membrane und einem faserförmigen Nonwoven-MPD-I/PPD-T-Substrat, oder ein Laminat von Neoprene® und einem faserformigen MPD-I-Nonwoven wird oft für diesen Zweck verwendet. Benachbart zu der Feuchtigkeitsbarriere wird ein thermisches Futter verwendet, welches im allgemeinen eine Faserschicht aus hitzebeständiger Faser umfaßt.

Die äußere Hülle dient dem Feuerschutz und damit als Primärschutz. Ein thermisches Futter und eine Feuchtigkeitsbarriere unter der äußeren Hülle bieten Komfort und Schutz gegen Hitzebelastung. Die vorliegende Erfindung ist auf einen neuen äußeren Hüllstoff gerichtet, der bei Einwirkung einer Hitzeströmung durch Änderungen in dem Bekleidungsstoff, die



die Hitzeströmung zu dem Träger verringern, einen zusätzlichen wesentlichen Schutzbeitrag leistet.

## Die Zeichnung

5

35

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Schutzbekleidungsstückes, insbesondere einen Ausrüstungsmantel und Hosen des Typs, die von Feuerwehrleuten getragen werden.

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung eines Mehrschichtstoffes gemäß der vorliegenden Erfindung.

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung einer Testvorrichtung zum Messen der Garndehnung.

### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt ein Mehrschicht-Bekleidungsstück zur Verfügung, welches Schutz gegen Hitze und
Feuer bietet, umfassend der Reihe nach eine flammbeständige
äußere Hülle (6), eine Feuchtigkeitsbarriere (7) und ein thermisch isolierendes Futter (8), wobei die äußere Hülle einen
Webstoff umfaßt, der sich innerhalb von 3 Sekunden nach der
Einwirkung einer Wärmequelle von wenigstens 1,8 cal/cm²-Sekunde seitlich ausdehnt und von der Feuchtigkeitsbarriere weg
expandiert.

# Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die von der vorliegenden Erfindung umfaßten Schutzbekleidungsstücke sind in ihrer Konstruktion im allgemeinen denjenigen ähnlich, die heutzutage verwendet werden. Der wichtige
Unterschied, insoweit die vorliegende Erfindung betroffen ist,
besteht in dem Ersatz der Hülle der Konstruktion des Standes
der Technik durch eine Stoffschicht, die sich innerhalb von
3 Sekunden nach der Einwirkung einer Hitzequelle von wenigstens 1,8 cal/cm²-Sekunden seitlich ausdehnt. Die Expansion
verursacht die Bildung einer Lufttasche, die die Gesamthitzebeständigkeit des Bekleidungsstückes verbessert.

Typische Einsatzmäntel bestehen wenigstens zum Teil aus einem Mehrschichtstoff, der aus drei Materialschichten aufgebaut ist, von denen jede unterschiedliche Funktionen im



Rahmen des Schutzbekleidungsstückes besitzt. Im Hinblick auf Fig. 2 der Zeichnungen bezeichnet die Bezugsziffer 5 eine vergrößerte diagrammartige Ansicht eines Teils eines Schutzbekleidungsstückes der vorliegenden Erfindung. Die Stoffeinheit umfaßt eine äußere Hülle 6, eine Feuchtigkeitsbarriereschicht 7 unmittelbar benachbart dazu sowie eine thermische Futterschicht 8. Diese Schichten werden bei Verwendung in einem Schutzbekleidungsstück, wie beispielsweise in einer Einsatzausrüstung von Feuerwehrleuten, Fig. 1, durch Nähte wenigstens entlang der Ränder des Bekleidungsstückes etwas zusammengehalten werden, es ist jedoch wichtig, daß die Hüllschicht für eine begrenzte Bewegung relativ zu der benachbarten Schicht frei ist. Das gesamte Bekleidungsstück ist vorzugsweise aus diesem Mehrschichtstoff aufgebaut, wenigstens sollten es jedoch diejenigen Teile sein, die Schutz gegen intensive Hitze und Feuer bieten müssen.

10

25

35

Die Funktion der Feuchtigkeitsbarriereschicht besteht darin, Wasserdichtigkeit zu bieten, während sie den Transfer von Wasserdampf gestattet. Die üblicherweise verwendete Feuchtigkeitsbarriereschicht ist ein Laminat aus einer 16,9 bis 27,1 g/m² (0,5 bis 0,8 oz/yd²) Polytetrafluorethylenfolie (Gortex® von W. L. Gore & Assoc. Inc.) und einem Nonwoven-Substrat aus MPD-I/PPD-T-Faser mit einem Basisgewicht von etwa 84,8 bis 118,7 g/m² (2,5 bis 3,5 oz/yd²). Die Feuchtigkeitsbarriere dient auch als Rückwand des Hohlraumes, wenn sich die äußere Hülle aufgrund einer starken Hitzeströmung ausdehnt.

Benachbart zur Feuchtigkeitsbarriereschicht befindet sich eine thermisch isolierende Futterschicht, deren Zweck darin besteht, die Hitzeströmung zum Träger weiter zu verringern. Sie weist normalerweise ein Basisgewicht von 220,4 bis 356 g/m² (6,5 bis 10,5 oz/yd²) auf und umfaßt Kombinationen von Webstoffen und/oder Nonwoven-Stoffen oder Faserschichten aus hitzebeständigen Fasern, wie z.B. MPD-I-, PPD-T- oder PBI-Fasern.

Die Hüllschicht oder äußere Schicht des Mehrschichtstoffes ist ein Webstoff, der sich innerhalb von 3 Sekunden nach der Einwirkung einer Hitzequelle von wenigstens



(1,8 cal/cm²-Sekunden) 75362 Joule/m²-Sekunde seitlich ausdehnt. Die Hülle besteht vorzugsweise aus einem eng gewobenen Stoff mit einem Basisgewicht von vorzugsweise im Bereich von etwa 135,6 bis 271,2 g/m² (4 bis 8 oz/yd²). Wie den Fachleuten bekannt ist, wird eine enge Webart bevorzugt, da sie eine bessere Barriere gegenüber heißen Gasen bietet, die in eine lockere Webart leichter eindringen könnten. Die oberen Grenzen für das Basisgewicht der verschiedenen Schichten sind nicht kritisch. Sie werden im allgemeinen durch das Erfordernis bestimmt, daß das Bekleidungsstück in Bezug auf den Komfort nicht zu schwer oder zu steif sein soll.

Die Hülle wird aus Spinnfaser (Stapelfaser) - Garn gewebt, welches vorzugsweise von einer metrischen Nummer von 27/2 (16/2 cc (Baumwollnummer)) bis zu einer metrischen Nummer 15 von 68/2 (40/2 cc) reicht. Für den Einsatz in dem Hüllstoff ist das ausgewählte Garn ein solches, das sich bei Einwirkung einer Butanflamme, wie unten beschrieben, um vorzugsweise wenigstens 1 % ausdehnt und einen Grenz-Sauerstoff-Index (L.O.I.) von größer als 20 aufweist, d.h. bei Entfernung der 20 Flamme an Luft nicht brennen wird. Wenigstens 75 % des Hüllstoffes sind aus solchen Garnen gewoben, vorzugsweise der gesamte Hüllstoff. Als geeignete Faser für solche Garne kann eine Faser aus sulfoniertem Poly(p-phenylenterephthalamid) mit einer inhärenten Viskosität von etwa 1,5 bis 4, einer Zugfestigkeit von 3,09 bis 4,86 dN/tex (3,5 bis 5,5 gpd) und einem Modul von 88,3 bis 141,3 dN/tex (100 bis 160 gpd) verwendet werden, welche 5 bis 20 Mol Schwefel in Form von Sulfonatgruppen pro 100 Mol Polymerwiederholungseinheiten enthält (siehe die gleichzeitig anhängige und mit übertragene US-Patentanmeldung mit der Serien-Nr. 089/047,394, eingereicht am 30 19. April 1993). Ein weiteres Beispiel für eine geeignete Faser ist ein Polyarylen-1,3,4-oxadiazol, welches als Oxalon bekannt ist. Diese Fasern besitzen einen L.O.I. von größer als Ź0.

Der Mehrschichtstoff kann eine lockere Anordnung der Schichten darstellen, oder die Schichten können durch Vernähen oder andere Mittel aneinander befestigt sein. Die Vorteile der



Erfindung werden als Ergebnis einer seitlichen Ausdehnung der Hüllschicht nach Einwirkung einer starken Hitzeströmung erreicht. Da sich die Schicht seitlich ausdehnt, entfernt sie sich ballonförmig von der benachbarten Feuchtigkeitsschicht s aufgrund der Tatsache, daß die äußere Hülle oder wenigstens der meiste Teil von ihr, eine konvexe Oberfläche bildet. Sobald sie sich aufbläst, bilden sich eine oder mehrere Lufttaschen, die einen zusätzlichen Widerstand gegenüber der Hitzeströmung und Schutz für den Träger über das hinaus bieten, was von den verschiedenen Schichten erwartet werden würde. Aus diesem Grunde ist es wichtig, daß die Hülle frei ist, von der benachbarten Stoffschicht wenigstens in einem gewissen Ausmaß weg zu expandieren, wenn sie einer starken Hitzeströmung ausgesetzt wird. Das Ausmaß, zu dem sich das Garn des Stoffes dehnt, ist nicht kritisch, da selbst eine geringfügige Dehnung dazu führt, daß sich die aus derartigen Garnen hergestellten Stoffe aufblähen. Für einen wesentlichen Aufbläheffekt wird bevorzugt, daß die Garndehnung, welche wie nachstehend beschrieben gemessen wird, etwa 1 % übersteigt.

# Tests und Messungen

20

25

Die Dehnung eines Spinnfasergarns wird unter Verwendung der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung gemessen, indem ein Ende des Garns 11 (etwa 12 Inch lang) auf einer Seite eines horizontal fixierten, 4 Inch2 großen Rahmens 10 befestigt wird, das Garn um das Ende eines Drahtes 14 gewickelt wird, welcher auf der gegenüberliegenden Seite des Rahmens in einem Abstand von etwa 0,64 cm (1/4 Inch) von dem Garn drehbar befestigt ist, und indem man den Rest des Garns über eine Laufrolle 15 hängen läßt, die benachbart zu dieser Seite angebracht ist. Der Draht erstreckt sich weitere 10,2 cm (4 Inch) über den Drehpunkt 13 hinaus zu einer Skala 12, die in Inch Drahtbewegung kalibriert ist. Ein Gewicht 16 ist an dem freien Ende des Garns befestigt und reicht gerade aus, die Reibung des Drehgelenks und der Rolle zu überwinden und denjenigen Teil des Garns gerade zu richten, der sich über die Rahmenöffnung von der einen Seite des Rahmens zur gegenüber-



liegenden Seite hin erstreckt. Die Spitze einer Butanflamme eines nicht dargestellten Zigarettenanzünders läßt man gleichförmig auf das Garn innerhalb der Rahmenöffnung einwirken. Sobald sich das Garn ausdehnt dreht sich der Draht und ergibt einen Ablesewert für die Garnlängenzunahme (Dehnung) auf einer kalibrierten Skala. Die prozentuale Längenzunahme ist gleich der Garnlängenzunahme, dividiert durch die Garnlänge von dem Befestigungspunkt zu dem Draht, multipliziert mit 100.

Der Test für das thermische Schutzleistungsverhalten (TPP), wie er in Fire Technology V. 13 N,1 Feb. 1977 beschrieben ist, wird verwendet, um Bekleidungsmaterialien im Hinblick die Zeitspanne zu bewerten, die es dauern würde, Verbrennungen zweiten Grades bei einer bestimmten thermischen Einwirkung zu verursachen.

Der TPP-Test ist für die Bestimmung, ob sich ein Einzelstoff bei Einwirkung der Hitzeströmung seitlich ausdehnt, leicht modifiziert. Bei dieser Modifizierung wird der Stoff mit einer leichten Biegung weg von der Hitzequelle montiert, so daß er sich bei einer seitlichen Ausdehnung noch weiter von der Hitzequelle weg aufblähen wird. Es wird kein Kalorimeter verwendet. Ein geeigneter Stoff wird sich innerhalb von 3 Sekunden nach Einwirkung der Hitzeströmung aufblähen. Es ist auch festgestellt worden, daß das Aufblähen mit der Einwirkungszeit zunimmt, gewöhnlich bis zu etwa 10 bis 12 Sekunden, und dann beginnt, sich in Richtung auf die ursprüngliche Position zurückzubewegen.

#### Beispiel

Es wird ein Dreischichtstoff hergestellt, der aus einem 244 g/cm² (7,2 oz/yd²) Hüllstoff (6) mit Leinwandbindung, einer Feuchtigkeitsbarriere (7) und einem thermischen Futter (8) besteht. Der Hüllstoff wurde aus einem Spinnfasergarn mit einer metrischen Nummer von 27/2 (16/2 cc) unter Verwendung einer (1,5 dpf) 1,7 Decitex/Filament-Faser mit einer Schnittlänge von 5 cm (2 Inch) hergestellt. Das Garn wies 1,4 Drehungen/cm (3,5 Drehungen/Inch) auf. Die Faser bestand aus sulfoniertem PPD-T mit einer inhärenten Viskosität von etwa 2,



einer Zugfestigkeit von etwa 4,24 dN/tex (4,8 gpd) und 6 bis 8 Mol-% Schwefel in Form von Sulfonatgruppen. Das Garn zeigte bei dem weiter oben beschriebenen Dehnungstest eine Dehnung von mehr als 4 %. Der gewebte Hüllstoff zeigte bei dem modifizierten TPP-Test den Aufblähungseffekt. Die Feuchtigkeitsbarriere bestand aus 16,9 bis 27,1 g/m² (0,5 bis 0,8 oz/yd²) Goretex mit einem 91,5 g/m² (2,7 oz/yd²) Nonwoven-MPD-I/PPD-T-Fasersubstrat, und das thermische Futter bestand aus drei 50,8 g/m² (1,5 oz/yd²) (MPD-I/PPD-T, 1/2) Spunlaced-Lagen, die zu einem lockeren (3,2 oz/yd²) 108,5 g/m² MPD-I-Stapelfasergelege zusammengesteppt waren.

Eine Probe des Dreischichtstoffes wurde zusammen mit einer ähnlichen Struktur mit einem nicht aufblähenden Hüllstoff auf das thermische Schutzleistungsverhalten (TPP) untersucht. Die für den TPP-Sensor benötigte Zeitspanne, um eine Verbrennung zweiten Grades mit dem erfindungsgemäßen Dreischichtstoff aufzuzeichnen, war gegenüber einem ähnlichen Stoff (PPD-T/PBI-Kombat® 750 Hüllstoff, gleiche Feuchtigkeitsbarriere und gleiches thermisches Futter), der keinen Aufbläheffekt zeigte, um 25 % erhöht. Aus dem Dreischichtstoff wurden Einsatzmäntel für Feuerwehrleute hergestellt, wobei sich der Hüllstoff auf der Außenseite des Mantels befand.





94 930 450.5-2314

5

## <u>Patentansprüche</u>

1. Bekleidungsstück, welches Schutz gegen Hitze und Feuer bietet und aus einem Mehrschichtstoff hergestellt ist, umfassend der Reihe nach eine flammbeständige äußere Hülle

(6), eine Feuchtigkeitsbarriere (7) und ein thermisch isolierendes Futter (8), gekennzeichnet durch eine äußere Hülle, umfassend einen Stoff, der wenigstens 75 Gew.-% einer Faser enthält, die sich in einer Butanflamme um wenigstens 1 % verlängert, wobei der Stoff gewoben und so an der Feuchtigkeitsbarriere befestigt ist, daß der Stoff für eine begrenzte Bewegung relativ zur Feuchtigkeitsbarriere derart frei ist, daß er sich innerhalb von 3 Sekunden nach der Einwirkung einer Wärmequelle von mindestens 1,8 cal/cm²-Sekunde seitlich ausdehnt und von der Feuchtigkeitsbarriere weg expandiert.

20

2. Bekleidungsstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der äußere Hüllstoff aus Spinnfasergarn gewoben ist.

25

3. Bekleidungsstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faser ein Spinnfasergarn aus sulfonierter Poly(p-phenylenterephthalamid)faser ist, die eine inhärente Viskosität von etwa 1,5 bis 4 aufweist und 5 bis 20 Mol Schwefel, als Sulfonatgruppen, pro 100 Mol Polymer-Wiederholungseinheiten enthält.

30

4. Mehrschichtstoff zur Verwendung in Bekleidungsstücken, die dazu bestimmt sind, Schutz gegen Hitze und Feuer
zu bieten, umfassend der Reihe nach eine flammbeständige
Schicht (6), eine Feuchtigkeitsbarriereschicht (7) und eine
thermisch isolierende Futterschicht (8), dadurch gekennzeichnet, daß er eine flammbeständige Schicht aufweist, umfassend
einen gewebten Stoff aus wenigstens 75 Gew.-% Garn, das sich



in einer Butanflamme um wenigstens 1 % verlängert, wobei der Stoff gewoben und so an der Feuchtigkeitsbarriere befestigt ist, daß der Stoff für eine begrenzte Bewegung relativ zu der Feuchtigkeitsbarriere derart frei ist, daß er sich innerhalb von 3 Sekunden nach der Einwirkung einer Wärmequelle von wenigstens 1,8 cal/cm²-Sekunde seitlich ausdehnt und von der Feuchtigkeitsbarriere weg expandiert.

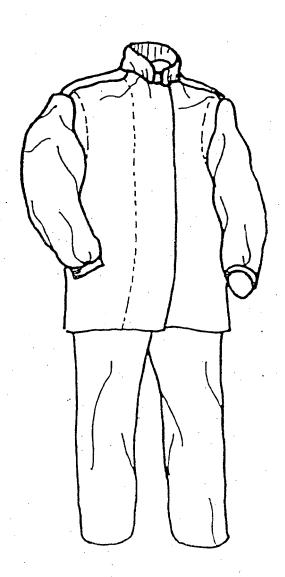
- 5. Stoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß 10 die äußere Hülle aus Spinnfasergarn gewoben ist.
  - 6. Stoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Faser ein Spinnfasergarn aus sulfonierter Poly(p-phenylenterephthalamid) faser ist, die eine inhärente Viskosität von etwa 1,5 bis 4 aufweist und 5 bis 20 Mol Schwefel, als Sulfonatgruppen, pro 100 Mol Polymer-Wiederholungseinheiten enthält.
- Äußerer Hüllstoff für die Verwendung in Mehrschichtbekleidungsstücken, die dafür ausgelegt sind, Schutz gegen Hitze und Feuer zu bieten, welcher wenigstens eine benachbarte Schicht (7) aufweist, an welcher die äußere Hülle (6) befestigt ist, dadurch gekennzeichnet, daß er das Weben der äußeren Hülle (6) aus wenigstens 75 % Faser, welche sich in einer Butanflamme um wenigstens 1 % verlängert, und das Befestigen der äußeren Schicht (6) an der benachbarten Schicht (7) auf solche Weise umfaßt, daß die Hülle für eine begrenzte Bewegung relativ zu der benachbarten Schicht derart frei ist, daß sie sich innerhalb von 3 Sekunden nach der Einwirkung einer Wärmequelle von wenigstens 1,8 cal/cm²-Sekunde seitlich ausdehnt und von der Feuchtigkeitsbarriereschicht (7) weg expandiert und im Vergleich zu einem ähnlichen Stoff mit einer äußeren Hülle aus einer Mischung aus Poly(p-phenylenterephthalamid) und Polybenzimidazol beim thermischen Schutzleistungstest eine 25 %ige Zunahme der Zeit gegenüber Verbrennungen zweiten Grades ergibt.



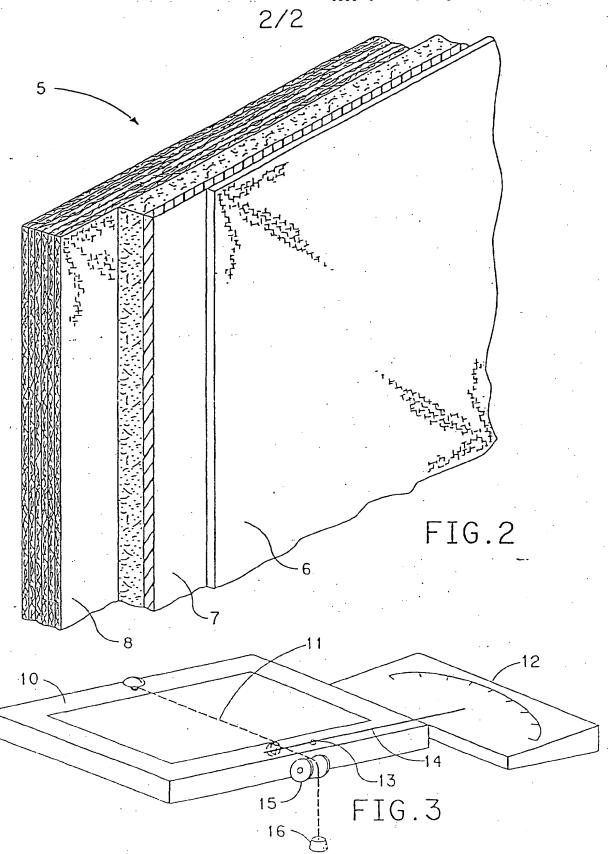
- 8. Äußere Hülle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der äußere Hüllstoff (6) aus Spinnfasergarn gewoben ist.
- 9. Äußere Hülle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Faser ein Spinnfasergarn aus sulfonierter Poly(p-phenylenterephthalamid)faser ist, die eine inhärente Viskosität von etwa 1,5 bis 4 aufweist und 5 bis 20 Mol Schwefel, als Sulfonatgruppen, pro 100 Mol Polymer-Wiederholungseinheiten enthält.

94 930 450.5-2314

1/2 FIG.1







THIS PAGE BLANK (USPTO)